

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-049653

(43)Date of publication of application : 22.02.1994

(51)Int.Cl. C23C 18/44  
C23C 18/18  
H05K 3/00  
H05K 3/06  
H05K 3/18

(21)Application number : 04-298952

(71)Applicant : KAYOU GIKEN KOGYO KK

(22)Date of filing : 09.11.1992

(72)Inventor : MATSUNAMI HIROZOU

(30)Priority

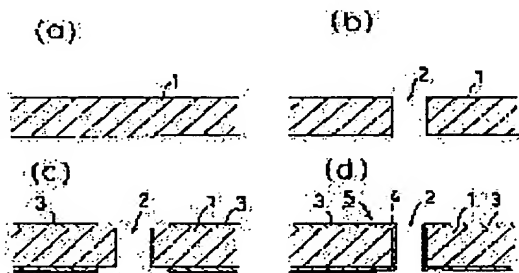
Priority number : 04141771 Priority date : 02.06.1992 Priority country : JP

## (54) FORMATION OF METALLIC FILM AND PRODUCTION OF PRINTED CIRCUIT BOARD BY USING THIS METHOD

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To easily and rapidly obtain metallic films which are good in adhesiveness on the surfaces of a base material and to produce the printed circuit board having wiring patterns which are good in adhesion.

**CONSTITUTION:** The surfaces of aluminum are spray coated with an aq. soln. of an activator contg. stannic chloride, by which the activated films are formed on the aluminum surfaces. The surfaces thereof are then spray coated with an aq. soln. contg. silver nitrate and an aq. soln. contg. formaldehyde as a reducing agent, by which the mirror-finished surface-like silver films are formed. The silver films are also formed by previously preparing a soln. mixture composed of the aq. soln. contg. the stannic chloride and the aq. soln. contg. the formaldehyde and coating the aluminum surfaces with such soln. mixture, then coating the surfaces thereof with the aq. soln. contg. the silver nitrate. It is adequate in terms of solubility in water, etc., that the above halide of tin be the chloride of tin. The printed circuit board 5 is easily formed by this film forming method.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The metal coat formation approach characterized by giving the water solution containing a silver compound, and the water solution containing a reducing agent after giving the water solution which contains the halogenide of tin on a base material front face.

[Claim 2] The metal coat formation approach characterized by giving the water solution containing a silver compound after giving the mixed liquor of the water solution which contains the halogenide of tin on a base material front face, and the water solution containing a reducing agent.

[Claim 3] The metal coat formation approach according to claim 1 or 2 characterized by the halogenide of said tin being a chloride of tin.

[Claim 4] The process of the printed wired board characterized by giving the water solution containing the halogenide of tin, giving the water solution which subsequently contains a silver compound, and the water solution containing a reducing agent to them, forming a conductive film in them, and removing the account plating resist of back to front into them after forming a plating resist in parts other than the circuit pattern formation part on an insulating substrate.

[Claim 5] The process of the printed wired board characterized by forming etching resist in a circuit pattern formation part, etching parts other than a circuit pattern formation part, and subsequently removing etching resist after giving the water solution containing the halogenide of tin, giving the water solution which subsequently contains a silver compound, and the water solution containing a reducing agent and forming a conductive film on the insulating substrate by which the conductive layer was formed in the front face.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the metal coat formation approach for forming a metal coat in the front face of metals, such as aluminum, or earthenware, and the process of the printed wired board using that approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, the method of using the silver mirror reaction using the water solution containing a silver nitrate and the water solution containing formaldehyde as this kind of the metal coat formation approach is learned. That is, a silver nitrate is returned by formaldehyde and a silver coat deposits as a metal coat.

[0003] Moreover, the printed wired board is manufactured by the additive process or the subtractive process.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, by this approach, the water solution which contains a silver nitrate first was applied or sprayed on the base material front face, and, similarly the water solution which subsequently contains formaldehyde was only applied or sprayed. Therefore, there was a problem that the good metal coat of the adhesion considered as a request was not formed in a base material front face.

[0005] Moreover, when manufacturing a printed wired board with an additive process, in order to form the conductive film of a circuit pattern part, non-electrolytic copper plating needed to be performed. At that time, grant of a catalyst, preparation of the predetermined electrolytic solution, etc. were needed, and there was a problem that a process increased to the top where actuation is complicated. Furthermore, also in a subtractive process, electrolytic copper plating or non-electrolytic copper plating was required, and there was same problem.

[0006] This invention is made paying attention to such a conventional problem, using the metallic-coating formation approach acquired simply [ the good metal coat of adhesion ], and promptly on a base material front face, and its approach, that object is easy to operate it and it is to offer the process of the printed wired board which can shorten a process.

[0007]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned object, after giving the water solution which contains the halogenide of tin on a base material front face, by the 1st invention, it is characterized by giving the water solution containing a silver compound, and the water solution containing a reducing agent. Moreover, in the 2nd invention, after giving the mixed liquor of the water solution which contains the halogenide of tin on a base material front face, and the water solution containing a reducing agent, it is characterized by giving the water solution containing a silver compound. Furthermore, in the 3rd invention, it is characterized by the halogenide of the tin in said 1st or 2nd invention being a chloride of tin.

[0008] In the 4th invention, it is characterized by giving the water solution containing the halogenide of tin, giving the water solution which subsequently contains a silver compound, and the water solution containing a reducing agent to them, forming a conductive film in them, and removing the account plating resist of back to front into them, after forming a plating resist in parts other than the circuit pattern formation part on an insulating substrate. The water solution which contains the halogenide of tin on the insulating substrate by which the

conductive layer was formed in the front face is given, in the 5th invention, after giving the water solution which subsequently contains a silver compound, and the water solution containing a reducing agent and forming a conductive film, etching resist is formed in a circuit pattern formation part, and parts other than a circuit pattern formation part are etched, and it is characterized by subsequently removing etching resist.

[0009] As said base material, the insulating substrate used for resin, such as metals, such as aluminum and iron, a ceramic, ABS plastics, acrylic resin, and an epoxy resin, timber, and a printed wired board is used. These base materials are good to apply a primer beforehand, in order to be able to present an activity as it is and also to suppress the absorptivity about a base material with the absorptivity of timber etc. As this primer, what dissolved polyester resin, an alkyd resin, etc. in the organic solvent, for example is raised. Toluene, a xylene, acetic ester, etc. are used as this organic solvent.

[0010] as the halogenide of the tin in the water solution containing the halogenide of tin — a stannic chloride, a stannous chloride, and bromination — these hydrates, such as the second tin and the second tin of iodation, etc. are used. By giving this water solution to a base material, an activation coat is formed in a base material front face, and physical properties, such as the adhesion of the metal coat which this activation coat mentions later, are raised. About 0.1 – 10% of the weight of the range is suitable for the concentration of the halogenide of the tin as this activator. If the concentration of the halogenide of tin is too low, the function as an activator will not fully be discovered, but even if too high, more than it, the function as an activator does not improve but tends [ on the contrary ] to cause lifting of cost. In addition, the compound of metals other than tin may be contained in this water solution.

[0011] As for the water solution containing the halogenide of this tin, it is desirable to consider as aqueous acids, such as a hydrochloric-acid water solution, from points, such as the stability of the halogenide of tin. In this case, the concentration of the acid in aqueous acids is made equivalent to the concentration of tin, and is determined. Moreover, although it is good to dissolve the halogenide of tin in a hydrochloric-acid water solution beforehand on the occasion of preparation of this water solution, when mixing at the time of an activity, it is desirable to add another aqueous acids, such as a nitric-acid water solution and a sulfuric-acid water solution.

[0012] As a compound of the silver in the water solution containing a silver compound, a silver nitrate, a silver oxide, a silver chloride, silver sulfate, etc. are used. About 1 – 10% of the weight of the range is suitable for the concentration of the compound of the silver in this water solution. If the concentration of a silver compound is not much low, a deposit of silver will serve as imperfection, a good metal coat will not be formed, but when not much high, there is a possibility that a deposit of silver may not be performed smoothly. A silver deposit reaction can be brought forward by what alkali, such as a sodium hydroxide and ammonia, is added to this water solution for. In addition, the compound of metals other than a silver compound may be included in this water solution.

[0013] As a reducing agent in the water solution containing a reducing agent, formaldehyde, a potassium sodium tartrate, tartaric-acid lithium ammonium, etc. are used. This reducing agent has the work which makes the compound of said silver return by the reduction reaction, and deposits silver. Although the concentration of this reducing agent is made to correspond with the concentration of the compound of said silver and is determined, its about 0.1 – 5 % of the weight is desirable. If this concentration is too low not much, a silver deposit reaction will be hard to be ensured, and if too high, a reduction reaction will become that it is hard to be carried out smoothly.

[0014] A topcoat layer may be prepared, in order to change a color tone on a metal coat, to raise fanciness or to raise endurance. As a coat formation agent for forming this topcoat layer, what dissolved vinyl chloride resin, ABS plastics, acrylic resin, urethane resin, etc. in the organic solvent is used according to the object. As an organic solvent, toluene, a xylene, acetic ester, n-hexane, butyl alcohol, a cyclohexane, etc. are used. This coat formation agent may blend transparence or a pigment, and may color.

[0015] Next, the formation approach of a metal coat is explained. First, the water solution containing the halogenide of the tin prepared under the above conditions is given to a base material front face. Although it may apply with the brush etc. at this time or may be immersed, the approach of spraying using the pressurized sprayer (spray gun) is simple, and suitable. The activation coat by the halogenide of tin is formed in a base material front face of this actuation. And water is sprayed on the front face by request, and a base material front face is washed.

[0016] Next, the water solution containing the water solution which contains a silver compound on a base material front face, and a reducing agent is given. Although you may apply with the brush etc. also in this case, the approach of spraying using a spray gun is simple. The water solution containing the compound of these silver and the water solution containing a reducing agent may give any first, and may give them simultaneously. Moreover, although both rate is different with each concentration, considering as tales doses mostly is appropriate. Of this actuation, a silver compound is returned and a metaled coat is formed in a base material front face.

[0017] Finally, a base material front face is dried by approaches, such as approaches, such as an air blow, and heating. Thus, the metal coat with which only the part in which the shape of a mirror plane of homogeneity and the above-mentioned processing were performed for the whole to the base material front face became a pattern is obtained. thus, the obtained metal coat -- a pinhole -- there is nothing -- adhesion -- excelling .

[0018] Thus, the base material with which the metal coat was formed is useful for applications, such as a printed wired board, accessories, a reflecting plate of the bamboo hat of a fluorescent lamp, or the head lamp of an automobile, an electrode for electron discharge methods, and other conductive parts. In the process of a printed wired board, the coat formation approach of this invention can be replaced with and used for the electroless deposition in an additive process, or can be replaced with and used for the electroless deposition and electrolytic plating in a subtractive process.

[0019]

[Function] In the 1st invention, an activation coat is formed in a base material front face by giving the water solution which contains the halogenide of tin on a base material front face first. Next, the water solution which contains a silver compound on it, and the water solution containing a reducing agent are given. Consequently, a silver compound is returned by the reducing agent, silver deposits, and metallic coating is formed on an activation coat. As for this metal coat, improvement in the adhesion between base materials is achieved by work of an activation coat.

[0020] In the 2nd invention, the mixed liquor of the water solution containing the halogenide of tin and the water solution containing a reducing agent is given to a base material front face, and an activation coat is formed in it. Then, metallic coating is formed on an activation coat by giving the water solution containing a silver compound. In the 3rd invention, since the halogenide of tin is a chloride of tin and an activator tends to melt into water, handling is easy and is easily applied to a base material front face.

[0021] In the 4th invention, by adopting the conductive film formation approach in the process equivalent to the so-called additive process, it is thin, and is uniform and the printed wired board which has the good circuit pattern of adhesion is obtained easily. In the 5th invention, in the process equivalent to the so-called subtractive process, similarly, it is thin, and is uniform and the printed wired board which has the circuit pattern excellent in adhesion is obtained easily.

[0022]

[Example] The example which materialized this invention is explained below. In addition, % in each example expresses weight %.

(Example 1) It was used as it is, without carrying out surface treatment of the aluminum as a base material. A stannic chloride is used as a halogenide and it is concentration. It is concentration so that it may become 0.3%. It dissolved in 0.6% of hydrochloric-acid water solution, and the water solution of an activator was prepared. It considered as 5% of water

solution, using a silver nitrate as a silver compound. It considered as 1% of water solution, using formaldehyde as a reducing agent. And it could be made to carry out with the spray gun which pressurized each water solution spray spreading separately.

[0023] Next, spray spreading of the water solution of an activator was mostly carried out over the whole surface at homogeneity on the base material front face. Subsequently, similarly the spray gun sprayed and washed water on it. Then, spray spreading of the water solution of a silver chloride and the water solution of formaldehyde was simultaneously carried out over the whole surface. Finally, air was sprayed on the base material front face, and it was dried.

[0024] By such actuation, it is thickness abbreviation to the whole base material front face. The coat of 0.1-micrometer almost uniform silver was formed, and the shape of a mirror plane was presented. When this front face was observed with the electron microscope, it was a beautiful coat without a pinhole.

[0025] In this example, a uniform coat is promptly obtained by the easy actuation by spray spreading as mentioned above. Moreover, with the activator using a stannic chloride, since an activation coat is formed in a base material front face, the adhesion of the silver coat to a base material improves.

(Example 2) Next, another example which materialized this invention is explained.

[0026] Aluminum was used like the example 1 as a base material. The hydrate of a stannous chloride is used as a halogenide and it is concentration. It is concentration so that it may become 0.1%. It dissolved in 0.3% of hydrochloric-acid water solution, and the water solution of an activator was prepared. It considered as 3% of water solution, using a silver oxide as a silver compound. a potassium sodium tartrate is used as a reducing agent — it considered as 0.7% of water solution.

[0027] Next, after carrying out spray spreading of the water solution of an activator mostly over the whole surface at homogeneity on a base material front face first, water was sprayed on it. Then, spray spreading of the water solution of a silver nitrate was carried out, and spray spreading of the water solution of formaldehyde was carried out continuously. Furthermore, the transparent topcoat layer was formed on it. What mixed 50% of urethane resin with ethyl acetate as coating which forms this topcoat layer to 50% of partially aromatic solvents which are the equivalent mixture of a xylene was used.

[0028] And spray spreading of this coating was carried out. Finally, air was sprayed on the base material front face, and it was dried. Of such actuation, the silver coat of the shape of an almost uniform mirror plane was formed in the whole base material front face.

[0029] As mentioned above, in this example, since the topcoat layer was formed on the metal coat while excelling in the adhesion of a silver coat by having used the hydrate of a stannous chloride as an activator, a metal coat is protected and that endurance improves.

(Example 3) Next, another example is explained to the pan which materialized this invention.

[0030] In said example 1, the water solution of an activator and the water solution of a reducing agent were mixed beforehand. Moreover, the water solution of a silver nitrate was prepared apart from this. And spray spreading of the mixed liquor of the water solution of an activator and the water solution of a reducing agent was carried out on the surface of aluminum. Subsequently, spray spreading of the water solution of a silver nitrate was carried out on it. Finally, air was sprayed on the base material front face, and it was dried. Consequently, the coat of almost uniform silver was formed in the whole base material front face.

[0031] As mentioned above, in this example, although the water solution of a silver nitrate was given after giving the mixed water solution of the water solution of an activator, and the water solution of a reducing agent beforehand, the good uniform coat of adhesion is promptly formed also for such actuation on aluminum.

(Example 4) The front face was processed by the primer, using timber as a base material. As this primer, the mixture of 20% of ethyl acetate was used 50% [ of polyester resin ], and xylene 30%. Next, the water solution of the same activator as an example 1, the water solution of a silver nitrate, and the water solution of a reducing agent were prepared separately. And the silver coat was made to form in the whole base material front face by the same actuation as

an example 1. Consequently, the beautiful coat which does not have a pinhole like an example 1 was obtained.

[0032] As mentioned above, in this example, although the timber which has absorptivity as a base material was used, the uniform silver coat which was excellent in adhesion is easily formed in a base material front face by performing surface treatment by the primer beforehand.

(Example 5) Next, the process of the printed wired board by the approach corresponding to a fully-additive process is explained.

[0033] Hole dawn formation of the through hole 2 is carried out by press working of sheet metal at the insulating substrate 1 as shown in drawing 1 (a) (refer to drawing 1 (b)). As an insulating substrate 1, a paper base epoxy resin, a glass fabric base material epoxy resin, paper base phenol resin, etc. are used. Subsequently, as shown in drawing 1 (c), the plating resist 3 which becomes parts other than a through hole 2 and a circuit pattern formation part from an insulating epoxy resin is formed with screen printing. Then, as shown in drawing 1 (d), the conductive film 4 of tin is formed like said example 1.

[0034] That is, a stannic chloride is used and it is concentration. It is concentration so that it may become 0.3%. It dissolved in 0.6% of hydrochloric-acid water solution, and the water solution of an activator was prepared. It considered as 5% of water solution, using a silver nitrate as a silver compound. It considered as 1% of water solution, using formaldehyde as a reducing agent.

[0035] Next, spray spreading of the water solution of an activator was carried out on insulating-substrate 1 front face. Subsequently, similarly the spray gun sprayed and washed water on it. Then, spray spreading of the water solution of a silver nitrate and the water solution of formaldehyde was carried out simultaneously. Finally, air was sprayed on substrate 1 front face, and it was dried.

[0036] By such actuation, it is thickness abbreviation to parts other than plating resist 3 of substrate 1 front face. It was the beautiful thing which the coat 4 of 0.1-micrometer almost uniform silver is formed, and this coat 4 presents the shape of a mirror plane, and does not have a pinhole.

[0037] Thus, a printed wired board 5 is manufactured. This printed wired board 5 is easy actuation by spray spreading, and is obtained easily [ the conductive film 4 of a uniform pattern ], and promptly. Therefore, the conventional catalyst grant process and the adjustment process of the predetermined electrolytic solution become unnecessary. Moreover, since an activation coat is formed in a substrate front face, the adhesion of the coat 4 to a substrate 1 is excellent with the activator using a stannic chloride.

(Example 6) Next, the process of the printed wired board by the approach equivalent to a partial additive process is explained.

[0038] Hole dawn formation of the through hole 2 is carried out with NC multispindle drilling machine to the copper clad laminate by which the copper foil 6 as a conductive layer was formed on the insulating substrate 1 as shown in drawing 2 (a) (refer to drawing 2 R> 2 (b)). Next, as shown in drawing 2 (c), after forming etching resist 7 in a circuit pattern formation part, as shown in drawing 2 (d), etching processing of the parts other than etching-resist 7 is carried out. Then, as shown in drawing 2 (e), after removing etching resist 7, as shown in drawing 2 (f), the plating resist 3 is formed in parts other than a pattern. And as shown in drawing 2 (g), the conductive film 4 of tin is formed like said example 2.

[0039] That is, the hydrate of a stannous chloride is used and it is concentration. It is concentration so that it may become 0.1%. It dissolved in 0.3% of hydrochloric-acid water solution, and the water solution of an activator was prepared. It considered as 3% of water solution, using a silver oxide as a silver compound. It considered as 0.7% of water solution, using a potassium sodium tartrate as a reducing agent.

[0040] Next, first, after carrying out spray spreading of the water solution of an activator on substrate 1 front face, water was sprayed on it. Then, spray spreading of the water solution of the silver oxide was carried out, and spray spreading of the water solution of formaldehyde was carried out continuously. Finally, air was sprayed on substrate 1 front face, and it was

dried. Of such actuation, the conductive film 4 of the shape of an almost uniform mirror plane was formed on the copper foil 6 of a substrate 1. Thus, a printed wired board 5 is obtained.

[0041] The conductive film 4 in this printed wired board 5 is excellent in the adhesion over copper foil 6 by having used the hydrate of a stannous chloride as an activator.

(Example 7) Next, the process of the printed wired board by the approach equivalent to a subtractive process is explained.

[0042] Hole dawn formation of the through hole 2 is carried out with NC multispindle drilling machine to the copper clad laminate which formed the copper foil 6 as a conductive layer on the substrate 1 as shown in drawing 3 (a) (refer to drawing 3 (b)). Next, as shown in drawing 3 (c), the conductive film 4 of tin is formed like said example 1. Consequently, it is thickness abbreviation on the copper foil 6 of a substrate 1. The coat 4 of 0.1-micrometer almost uniform silver was formed.

[0043] Next, as shown in drawing 3 (d), after sticking a photosensitive dry film on a substrate 1, exposing into the part of a circuit pattern and forming etching resist 7, as shown in drawing 3 (e), etching processing of the parts other than etching-resist 7 is carried out. Then, as shown in drawing 3 (f), after removing etching resist 7, a solder resist 8 is formed in the part. Thus, a printed wired board 5 is obtained.

[0044] In addition, this invention is not limited to said each example, in the range which does not deviate from the meaning of invention, may change a configuration into arbitration as follows, and may take shape, for example.

(b) Apply to a single-sided board in the process of a printed wired board 5.

(b) Apply to a substrate without a through hole 2.

(c) In a subtractive process or a partial additive process, replace with the copper foil 6 as a conductive layer, and form the metal coat of this invention.

(d) Thicken [ for the purpose of the thickness of a coat 4 ], and adjust suitably.

[0045]

[Effect of the Invention] As explained in full detail above, according to this invention, the following outstanding effectiveness is done so. That is, according to the 1st invention, the good metal coat of adhesion is obtained simply and promptly on a base material front face. In the 2nd invention, after mixing beforehand the water solution containing the halogenide of tin, and the water solution containing a reducing agent and giving this to a base material front face, even if it gives the water solution containing silver salt, the good metal coat of adhesion is obtained easily. According to the 3rd invention, when the halogenide of said tin is a chloride of tin, the water solution of an activator is excellent in water solubility, and handling and shelf life are good and are easily given to a base material front face.

[0046] Furthermore, in the 4th and 5th invention, a printed wired board does so the outstanding effectiveness of being easily obtained at the process moreover shortened.

---

[Translation done.]



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-49653

(43)公開日 平成 6 年(1994) 2 月22日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 18/44				
18/18				
H 0 5 K 3/00	R	6921-4E		
3/06	A	6921-4E		
3/18	G	7511-4E		

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 7 頁)

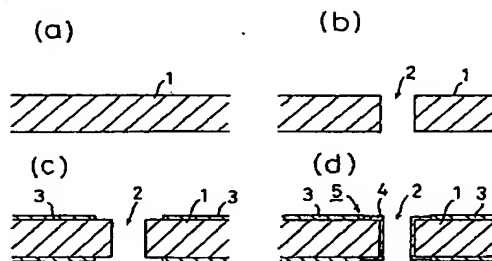
(21)出願番号	特願平4-298952	(71)出願人	592118583 華陽技研工業株式会社 岐阜市市橋 4 丁目 9 番 5 号
(22)出願日	平成 4 年(1992)11月 9 日	(72)発明者	松波 ▲ひろ▼三 岐阜市市橋 4 丁目 9 番 5 号 華陽技研工業 株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平4-141771	(74)代理人	弁理士 恩田 博宣
(32)優先日	平 4 (1992) 6 月 2 日		
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

(54)【発明の名称】 金属被膜形成方法及びその方法を用いたプリント配線板の製法

(57)【要約】

【目的】 基材表面に密着性の良い金属被膜を簡易かつ速やかに得るとともに、密着性の良い配線パターンを有するプリント配線板を製造する。

【構成】 アルミニウムの表面に塩化第二スズを含有する活性化剤の水溶液をスプレー塗布することにより、アルミニウム表面に活性化被膜を形成する。その後、硝酸銀を含有する水溶液と、還元剤としてのホルムアルデヒドを含有する水溶液をスプレー塗布することにより、鏡面状の銀の被膜が形成される。また、予め塩化第二スズを含有する水溶液とホルムアルデヒドを含有する水溶液の混合液を調製し、これをアルミニウム表面に塗布した後、硝酸銀を含有する水溶液を塗布することによっても銀被膜が形成される。前記スズのハロゲン化物がスズの塩化物であることが水溶性などの点から好適である。また、この被膜形成方法により、プリント配線板が容易に形成される。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材表面にスズのハロゲン化物を含有する水溶液を施した後、銀の化合物を含有する水溶液と、還元剤を含有する水溶液を施すことを特徴とする金属被膜形成方法。

【請求項2】 基材表面にスズのハロゲン化物を含有する水溶液と還元剤を含有する水溶液の混合液を施した後、銀の化合物を含有する水溶液を施すことを特徴とする金属被膜形成方法。

【請求項3】 前記スズのハロゲン化物がスズの塩化物であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の金属被膜形成方法。

【請求項4】 絶縁基板上の配線パターン形成部分以外の部分に、メッキレジストを形成した後、スズのハロゲン化物を含有する水溶液を施し、次いで銀の化合物を含有する水溶液と、還元剤を含有する水溶液を施して導電性被膜を形成し、その後前記メッキレジストを除去することを特徴とするプリント配線板の製法。

【請求項5】 表面に導電層が形成された絶縁基板上に、スズのハロゲン化物を含有する水溶液を施し、次いで銀の化合物を含有する水溶液と、還元剤を含有する水溶液を施して導電性被膜を形成した後、配線パターン形成部分にエッチングレジストを形成し、配線パターン形成部分以外の部分をエッチングし、次いでエッチングレジストを除去することを特徴とするプリント配線板の製法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、アルミニウムなどの金属や陶器の表面に金属被膜を形成するための金属被膜形成方法及びその方法を用いたプリント配線板の製法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、この種の金属被膜形成方法としては、硝酸銀を含有する水溶液とホルムアルデヒドを含有する水溶液とを用いた銀鏡反応を利用する方法が知られている。すなわち、硝酸銀がホルムアルデヒドによって還元され、金属被膜として銀の被膜が析出する。

【0003】また、プリント配線板はアディティブ法又はサブトラクティブ法により製造されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところが、この方法では基材表面にまず硝酸銀を含有する水溶液を塗布又は噴霧し、次いでホルムアルデヒドを含有する水溶液を同じく塗布又は噴霧しただけである。そのため、基材表面に所望とする密着性の良い金属被膜が形成されないという問題があった。

【0005】また、プリント配線板をアディティブ法により製造する場合、配線パターン部分の導電性被膜を形成するために、無電解銅メッキを行う必要があった。そ

2

の際、触媒の付与、所定の電解液の調製などを必要とし、操作が煩雑である上に、工程が増えるという問題があった。さらに、サブトラクティブ法においても、電解銅メッキ又は無電解銅メッキを要し、同様の問題があった。

【0006】この発明はこのような従来の問題に着目してなされたものであって、その目的は基材表面に密着性の良い金属被膜が簡易かつ速やかに得られる金属被覆形成方法及びその方法を用い、操作が容易で工程を短縮できるプリント配線板の製法を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、第1の発明では基材表面にスズのハロゲン化物を含有する水溶液を施した後、銀の化合物を含有する水溶液と、還元剤を含有する水溶液を施すことを特徴とする。また、第2の発明では基材表面にスズのハロゲン化物を含有する水溶液と還元剤を含有する水溶液の混合液を施した後、銀の化合物を含有する水溶液を施すことを特徴とする。さらに、第3の発明では前記第1又は第2の発明におけるスズのハロゲン化物がスズの塩化物であることを特徴とする。

【0008】第4の発明では、絶縁基板上の配線パターン形成部分以外の部分に、メッキレジストを形成した後、スズのハロゲン化物を含有する水溶液を施し、次いで銀の化合物を含有する水溶液と、還元剤を含有する水溶液を施して導電性被膜を形成し、その後前記メッキレジストを除去することを特徴とする。第5の発明では、表面に導電層が形成された絶縁基板上に、スズのハロゲン化物を含有する水溶液を施し、次いで銀の化合物を含有する水溶液と、還元剤を含有する水溶液を施して導電性被膜を形成した後、配線パターン形成部分にエッチングレジストを形成し、配線パターン形成部分以外の部分をエッチングし、次いでエッチングレジストを除去することを特徴とする。

【0009】前記基材としては、アルミニウムや鉄などの金属、セラミック、ABS樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂などの樹脂、木材、プリント配線板に用いられる絶縁基板などが使用される。これらの基材はそのまま使用に供することができるほか、木材などの吸水性のある基材についてはその吸水性を抑えるために、予めプライマーを塗布しておくのがよい。このプライマーとしては、例えばポリエステル樹脂、アルキッド樹脂などを有機溶剤に溶解したものがあげられる。この有機溶剤としては、トルエン、キシレン、酢酸エステルなどが使用される。

【0010】スズのハロゲン化物を含有する水溶液中のスズのハロゲン化物としては、塩化第二スズ、塩化第一スズ、臭化第二スズ、沃化第二スズなど、又はこれらの水和物などが使用される。この水溶液を基材に施すことにより、基材表面に活性化被膜が形成され、この活性化

被膜が後述する金属被膜の密着性などの物性を向上させる。この活性化剤としてのスズのハロゲン化物の濃度は、0.1～10重量%程度の範囲が好適である。スズのハロゲン化物の濃度が低すぎると活性化剤としての機能が十分に発現されず、高すぎてもそれ以上活性化剤としての機能は向上せず、かえってコストの上昇を招きやすい。なお、この水溶液中にはスズ以外の金属の化合物を含有していてもよい。

【0011】このスズのハロゲン化物を含有する水溶液は、スズのハロゲン化物の安定性などの点から塩酸水溶液などの酸性水溶液とするのが好ましい。この場合、酸性水溶液中の酸の濃度は、スズの濃度に対応させて決定される。また、この水溶液の調製に際しては、予めスズのハロゲン化物を塩酸水溶液に溶解しておくのが良いが、使用時に混合する場合には、硝酸水溶液や硫酸水溶液などの別の酸性水溶液を添加するのが好ましい。

【0012】銀の化合物を含有する水溶液中の銀の化合物としては、硝酸銀、酸化銀、塩化銀、硫酸銀などが使用される。この水溶液中の銀の化合物の濃度は、1～10重量%程度の範囲が好適である。銀の化合物の濃度があまり低いと銀の析出が不十分となって良好な金属被膜が形成されず、あまり高いと銀の析出が円滑に行われな

いおそれがある。この水溶液に水酸化ナトリウムやアンモニアなどのアルカリを加えておくことによって、銀の析出反応を早めることができる。なお、この水溶液には銀の化合物以外の金属の化合物を含んでいてもよい。

【0013】還元剤を含有する水溶液中の還元剤としては、ホルムアルデヒド、酒石酸ナトリウムカリウム、酒石酸リチウムアンモニウムなどが用いられる。この還元剤は還元反応により前記銀の化合物を還元させて銀を析出させる働きを有する。この還元剤の濃度は、前記銀の化合物の濃度に対応させて決定されるが、0.1～5重量%程度が好ましい。この濃度があまり低すぎると銀の析出反応が確実に行われにくく、高すぎると還元反応が円滑に行われにくくなる。

【0014】金属被膜上には色調を変えて装飾性を向上させたり、耐久性を向上させるために、トップコート層を設けてもよい。このトップコート層を形成するための被膜形成剤としては、塩化ビニル樹脂、ABS樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂などを有機溶剤に溶解したものなどが目的に応じて使用される。有機溶剤としては、トルエン、キシレン、酢酸エステル、n-ヘキサン、ブチルアルコール、シクロヘキサンなどが使用される。この被膜形成剤は透明又は顔料を配合して着色したものであってもよい。

【0015】次に、金属被膜の形成方法について説明する。まず、前記のような条件下で調製されたスズのハロゲン化物を含有する水溶液を基材表面に施す。このとき、刷毛などで塗布したり、浸漬したりしてもよいが、加圧された噴霧器（スプレーガン）を用いて噴霧する方

法が簡易で好適である。この操作により、基材表面にスズのハロゲン化物による活性化被膜が形成される。そして、所望によりその表面に水を吹き付けて基材表面を洗浄する。

【0016】次に、基材表面に銀の化合物を含有する水溶液及び還元剤を含有する水溶液を施す。この場合も刷毛などで塗布してもよいが、スプレーガンを用いて噴霧する方法が簡易である。これら銀の化合物を含有する水溶液と還元剤を含有する水溶液とはいずれを先に施してもよいし、また同時に施してもよい。また、両者の割合はそれぞれの濃度によって相違するが、ほぼ同量とするのが適当である。この操作により、銀の化合物が還元されて基材表面に金属の被膜が形成される。

【0017】最後に、エアブローなどの方法や加熱などの方法により基材表面を乾燥させる。このようにして基材表面に全体が均一の鏡面状又は上記処理が施された部分のみが図柄となった金属被膜が得られる。このようにして得られた金属被膜は、ピンホールがなく、密着性の優れたものである。

【0018】このように金属被膜が形成された基材は、プリント配線板、装飾品、蛍光灯の笠や自動車のヘッドランプの反射板、放電加工用の電極、その他導電性部品などの用途に有用である。プリント配線板の製法においては、この発明の被膜形成方法をアディティブ法における無電解メッキに代えて用いたり、サブトラクティブ法における無電解メッキや電解メッキに代えて用いることができる。

【0019】

【作用】第1の発明においては、まず基材表面にスズのハロゲン化物を含有する水溶液が施されることにより、基材表面に活性化被膜が形成される。次に、その上に銀の化合物を含有する水溶液と、還元剤を含有する水溶液が施される。その結果、銀の化合物が還元剤により還元されて銀が析出し、活性化被膜上に金属被覆が形成される。この金属被膜は活性化被膜の働きにより基材との間の密着性の向上が図られる。

【0020】第2の発明では、基材表面にスズのハロゲン化物を含有する水溶液と還元剤を含有する水溶液の混合液が施されて、活性化被膜が形成される。その後、銀の化合物を含有する水溶液を施すことにより、活性化被膜上に金属被覆が形成される。第3の発明においては、スズのハロゲン化物がスズの塩化物であることから、活性化剤が水に溶け易いため、取扱いが容易で基材表面へ容易に適用される。

【0021】第4の発明では、導電性被膜形成方法をいわゆるアディティブ法に相当するプロセスにおいて採用することにより、薄くて均一で、密着性の良い配線パターンを有するプリント配線板が容易に得られる。第5の発明では、いわゆるサブトラクティブ法に相当するプロセスにおいても同様に、薄くて均一で、密着性に優れた

配線パターンを有するプリント配線板が容易に得られる。

【0022】

【実施例】以下にこの発明を具体化した実施例について説明する。なお、各例における％は重量％を表す。

（実施例1）基材としてアルミニウムを表面処理することなく、そのまま使用した。ハロゲン化物として塩化第二スズを用い、濃度 0.3％となるように濃度 0.6％の塩酸水溶液に溶解して活性化剤の水溶液を調製した。銀の化合物として硝酸銀を用い、5％の水溶液とした。還元剤としてホルムアルデヒドを用い、1％の水溶液とした。そして、各水溶液を加圧したスプレーガンで別個にスプレー塗布できるようにした。

【0023】次に、基材表面に活性化剤の水溶液をその全面にわたってほぼ均一にスプレー塗布した。次いで、その上に水を同じくスプレーガンで吹き付けて洗浄した。その後、塩化銀の水溶液とホルムアルデヒドの水溶液を同時に、全面にわたってスプレー塗布した。最後に、基材表面にエアを吹き付けて乾燥させた。

【0024】このような操作により、基材表面全体に厚さ約 0.1μm のほぼ均一な銀の被膜が形成され、鏡面状を呈していた。この表面を電子顕微鏡で観察したところ、ピンホールのないきれいな被膜であった。

【0025】上記のようにこの実施例では、スプレー塗布による簡単な操作で、均一な被膜が速やかに得られる。また、塩化第二スズを用いた活性化剤により、基材表面に活性化被膜が形成されることから、基材に対する銀被膜の密着性が向上する。

（実施例2）次に、この発明を具体化した別の実施例について説明する。

【0026】基材として実施例1と同様にアルミニウムを使用した。ハロゲン化物として塩化第一スズの水和物を用い、濃度 0.1％となるように濃度 0.3％の塩酸水溶液に溶解して活性化剤の水溶液を調製した。銀の化合物として酸化銀を用い、3％の水溶液とした。還元剤として酒石酸ナトリウムカリウムを用い、0.7％の水溶液とした。

【0027】次に、まず基材表面に活性化剤の水溶液をその全面にわたってほぼ均一にスプレー塗布した後、その上に水を吹き付けた。その後、硝酸銀の水溶液をスプレー塗布し、続いてホルムアルデヒドの水溶液をスプレー塗布した。さらに、その上に透明なトップコート層を形成した。このトップコート層を形成する被覆剤としては、ウレタン樹脂50％を酢酸エチルとキシレンの等量混合物である混合溶剤50％に混合したものを使用した。

【0028】そして、この被覆剤をスプレー塗布した。最後に、基材表面にエアを吹き付けて乾燥させた。このような操作により、基材表面全体にほぼ均一な鏡面状の銀被膜が形成された。

【0029】上記のようにこの実施例では、活性化剤として塩化第一スズの水和物を用いたことにより、銀被膜の密着性に優れるとともに、金属被膜上にトップコート層を形成したことから、金属被膜が保護されてその耐久性が向上する。

（実施例3）次に、この発明を具体化したさらに別の実施例について説明する。

【0030】前記実施例1において、活性化剤の水溶液と還元剤の水溶液を予め混合した。また、これとは別に硝酸銀の水溶液を調製した。そして、アルミニウムの表面に活性化剤の水溶液と還元剤の水溶液の混合液をスプレー塗布した。次いで、その上に硝酸銀の水溶液をスプレー塗布した。最後に、基材表面にエアを吹き付けて乾燥させた。その結果、基材表面全体にほぼ均一な銀の被膜が形成された。

【0031】上記のようにこの実施例では、予め活性化剤の水溶液と還元剤の水溶液の混合水溶液を施した後、硝酸銀の水溶液を施したが、このような操作でもアルミニウム上に密着性の良い均一な被膜が速やかに形成される。

（実施例4）基材として木材を用い、その表面をプライマーで処理した。このプライマーとしては、ポリエステル樹脂50％、キシレン30％、酢酸エチル20％の混合物を用いた。次に、実施例1と同じ活性化剤の水溶液、硝酸銀の水溶液、還元剤の水溶液を別個に用意した。そして、実施例1と同様の操作により、基材表面全体に銀の被膜を形成させた。その結果、実施例1と同様にピンホールのないきれいな被膜が得られた。

【0032】上記のようにこの実施例では、基材として吸水性のある木材を用いたが、予めプライマーで表面処理を施すことにより、基材表面に密着性の優れた均一な銀被膜が容易に形成される。

（実施例5）次に、フルアディティブ法に対応した方法によるプリント配線板の製法について説明する。

【0033】図1（a）に示すような絶縁基板1にプレス加工によりスルーホール2を穴明け形成する（図1（b）参照）。絶縁基板1としては、紙基材エポキシ樹脂、ガラス布基材エポキシ樹脂、紙基材フェノール樹脂などが用いられる。次いで、図1（c）に示すように、スクリーン印刷法により、スルーホール2と配線パターン形成部分以外の部分に絶縁性のエポキシ樹脂からなるメッキレジスト3を形成する。続いて、図1（d）に示すように、前記実施例1と同様にしてスズの導電性被膜4を形成する。

【0034】すなわち、塩化第二スズを用い、濃度 0.3％となるように濃度 0.6％の塩酸水溶液に溶解して活性化剤の水溶液を調製した。銀の化合物として硝酸銀を用い、5％の水溶液とした。還元剤としてホルムアルデヒドを用い、1％の水溶液とした。

【0035】次に、絶縁基板1表面に活性化剤の水溶液

をスプレー塗布した。次いで、その上に水を同じくスプレーガンで吹き付けて洗浄した。その後、硝酸銀の水溶液とホルムアルデヒドの水溶液を同時に、スプレー塗布した。最後に、基板1表面にエアを吹き付けて乾燥させた。

【0036】このような操作により、基板1表面のメッキレジスト3以外の部分に厚さ約0.1 $\mu$ mのほぼ均一な銀の被膜4が形成され、この被膜4は鏡面状を呈し、ピンホールのないきれいなものであった。

【0037】このようにしてプリント配線板5が製造される。このプリント配線板5は、スプレー塗布による簡単な操作で、均一なパターンの導電性被膜4が容易かつ速やかに得られる。従って、従来の触媒付与工程や所定の電解液の調整工程が不要となる。また、塩化第二スズを用いた活性化剤により、基板表面に活性化被膜が形成されることから、基板1に対する被膜4の密着性が優れている。

(実施例6) 次に、部分アディティブ法に相当する方法によるプリント配線板の製法について説明する。

【0038】図2(a)に示すような絶縁基板1上に導電層としての銅箔6が形成された銅張積層板に対し、NC多軸ボール盤でスルーホール2を穴明け形成する(図2(b)参照)。次に、図2(c)に示すように、配線パターン形成部分にエッチングレジスト7を形成した後、図2(d)に示すように、エッチングレジスト7以外の部分をエッチング処理する。続いて、図2(e)に示すように、エッチングレジスト7を除去した後、図2(f)に示すように、パターン以外の部分にメッキレジスト3を形成する。そして、図2(g)に示すように、前記実施例2と同様にしてスズの導電性被膜4を形成する。

【0039】すなわち、塩化第一スズの水和物を用い、濃度0.1%となるように濃度0.3%の塩酸水溶液に溶解して活性化剤の水溶液を調製した。銀の化合物として酸化銀を用い、3%の水溶液とした。還元剤として酒石酸ナトリウムカリウムを用い、0.7%の水溶液とした。

【0040】次に、まず基板1表面に活性化剤の水溶液をスプレー塗布した後、その上に水を吹き付けた。その後、酸化銀の水溶液をスプレー塗布し、続いてホルムアルデヒドの水溶液をスプレー塗布した。最後に、基板1表面にエアを吹き付けて乾燥させた。このような操作により、基板1の銅箔6上にほぼ均一な鏡面状の導電性被膜4が形成された。このようにして、プリント配線板5が得られる。

【0041】このプリント配線板5における導電性被膜4は、活性化剤として塩化第一スズの水和物を用いたことにより、銅箔6に対する密着性に優れる。

(実施例7) 次に、サブトラクティブ法に相当する方法によるプリント配線板の製法について説明する。

【0042】図3(a)に示すような基板1上に導電層

としての銅箔6を設けた銅張積層板に対し、NC多軸ボール盤でスルーホール2を穴明け形成する(図3(b)参照)。次に、図3(c)に示すように、前記実施例1と同様にしてスズの導電性被膜4を形成する。その結果、基板1の銅箔6上に厚さ約0.1 $\mu$ mのほぼ均一な銀の被膜4が形成された。

【0043】次に、図3(d)に示すように、基板1上に感光性のドライフィルムを貼付け、配線パターンの部分に露光してエッチングレジスト7を形成した後、図3(e)に示すように、エッチングレジスト7以外の部分をエッチング処理する。続いて、図3(f)に示すように、エッチングレジスト7を除去した後、その部分にソルダーレジスト8を形成する。このようにして、プリント配線板5が得られる。

【0044】なお、この発明は前記各実施例に限定されるものではなく、発明の趣旨を逸脱しない範囲で例えば以下のように構成を任意に変更して具体化してもよい。

(イ) プリント配線板5の製法において、片面基板に適用すること。

(ロ) スルーホール2のない基板に適用すること。

(ハ) サブトラクティブ法又は部分アディティブ法において、導電層としての銅箔6に代えて、この発明の金属被膜を形成すること。

(ニ) 被膜4の厚さを目的に応じて厚くしたりして、適宜調整すること。

【0045】

【発明の効果】以上詳述したように、この発明によれば、以下のような優れた効果を奏する。すなわち、第1の発明によれば、基材表面に密着性の良い金属被膜が簡単に、しかも速やかに得られる。第2の発明では、スズのハロゲン化物を含有する水溶液と還元剤を含有する水溶液を予め混合して、これを基材表面に施した後、銀塩を含有する水溶液を施しても、密着性の良い金属被膜が容易に得られる。第3の発明によれば、前記スズのハロゲン化物がスズの塩化物であることにより、活性化剤の水溶液が水溶性に優れ、取扱いや保存性が良く、基材表面に容易に施される。

【0046】さらには、第4及び第5の発明では、プリント配線板が容易に、しかも短縮された工程にて得られるという優れた効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

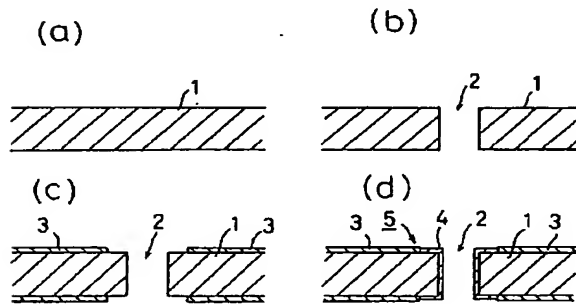
【図1】(a)はこの発明を具体化した実施例5の絶縁基板を示す断面図、(b)はスルーホールを形成した基板を示す断面図、(c)はメッキレジストを形成した状態を示す断面図、(d)は銀の導電性被膜を形成した状態を示す断面図である。

【図2】(a)は実施例6の銅張り積層板を示す断面図、(b)はスルーホールを形成した基板を示す断面図、(c)はエッチングレジストを形成した状態を示す断面図、(d)はエッチングした状態を示す断面図、

(e) はエッチングレジストを除去した状態を示す断面図、(f) はメッキレジストを形成した状態を示す断面図、(g) は銀の導電性被膜を形成した状態を示す断面図である。

【図3】(a) は実施例7の銅張り積層板を示す断面図、(b) はスルーホールを形成した基板を示す断面図、(c) は銀の導電性被膜を形成した状態を示す断面図、(d) はエッチングレジストを形成した状態を示す\*

【図1】

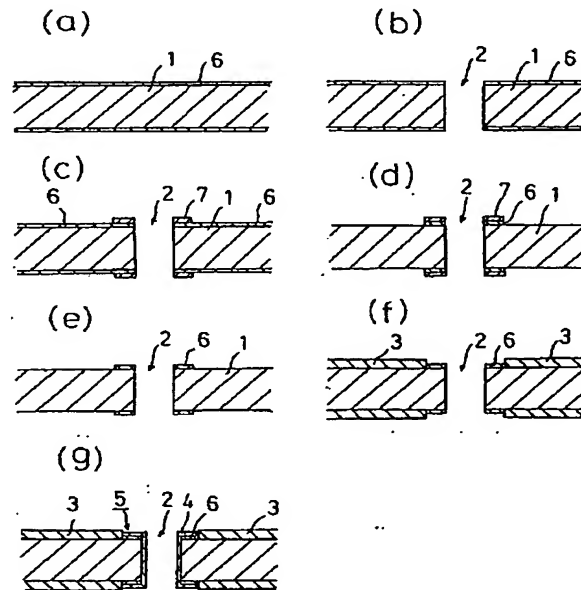


\* 断面図、(e) はエッチングした状態を示す断面図、(f) はソルダーレジストを形成した状態を示す断面図である。

【符号の説明】

1…絶縁基板、3…メッキレジスト、4…導電性被膜、5…プリント配線板、6…導電層としての銅箔、7…エッチングレジスト。

【図2】



【図3】

